

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-194834
(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.CI. G03F 7/028
G03C 1/685
G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 04-347042
(22)Date of filing : 25.12.1992

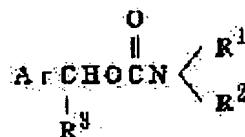
(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD
(72)Inventor : KUDO TAKANORI
MASUDA SEIYA
KINOSHITA YOSHIAKI
KURAUSU YURUGEN SHIBERA
ENDO HAJIME
SUEHIRO NATSUMI
OKAZAKI HIROSHI

(54) PATTERN FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a pattern forming material which has a broad exposure tolerance and shows lesser extent of the pattern dimensional change due to the exposure change by adding a compound that forms a base or increases in its basicity at the time of irradiating it with actinic rays.

CONSTITUTION: The pattern forming material comprises a compound A that forms an acid at the time of irradiating it with actinic rays, a compound B that forms a base or increases in its basicity at the time of irradiating it with actinic rays, a compound C that has at least one bond cleavable with acid, and/or a compound D that is insoluble in water but soluble in alkaline aqueous solution. Examples of the component A are HSbF₆, HAsF₆, or diazonium, phosphonium and iodonium salts of HPF₆. An example of compound B is the compound represented by the formula that forms a base at the time of irradiating it with actinic rays. In the formula, Ar is an aromatic or nitro-substituted aromatic group; Each of R₁-R₆ is a hydrogen atom, an alkyl or aromatic group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3148426
[Date of registration] 12.01.2001
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平6-194834

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int. Cl. 識別記号 F I

G03F 7/028	
G03C 1/685	8910-2H
G03F 7/004	503
7/038	505

7352-4M H01L 21/30 301 R
審査請求 未請求 請求項の数 10 (全 10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-347042	(71)出願人 000113137 ヘキストジャパン株式会社 東京都港区赤坂8丁目 10番16号
(22)出願日 平成4年(1992)12月25日	(72)発明者 工藤 隆範 埼玉県狭山市北入曾 323-1 ミヤノ第2 コーポ203号
	(72)発明者 増田 誠也 埼玉県所沢市御幸町7-6-308
	(72)発明者 木下 義章 埼玉県狭山市新狭山2丁目 18-22 パーク ハウス新狭山 201号
	(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】パターン形成用材料

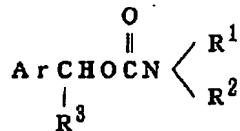
(57)【要約】

【目的】 露光裕度が広く、露光量変化に対してパターン寸法変化の少ないパターン形成材料を提供すること。

【構成】 (A)活性線の照射により酸を生成する化合物、(B)活性線照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物、(C)酸により開裂しうる結合を少なくとも1つ有する化合物、および/または(D)水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物、を含むことを特徴とする、パターン形成用材料。

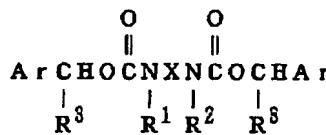
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性線の照射により酸を生成する化合物、
 (B) 活性線照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物、
 (C) 酸により開裂しうる結合を少なくとも1つ有する化合物、および／または
 (D) 水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物、を含むことを特徴とする、パターン形成用材



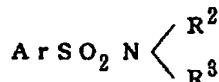
(I)

【化1】



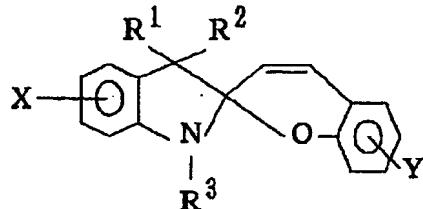
(II)

【化2】



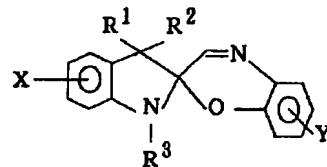
(III)

(式中、Arはニトロ置換芳香族基、または芳香族基、R¹、R²、R³は水素原子、アルキル基、又は芳香族基、Xはアルキレン基を表わす。) 及び／又は次の一般式(IV)～(VII)で示される、活性線の照射により塩



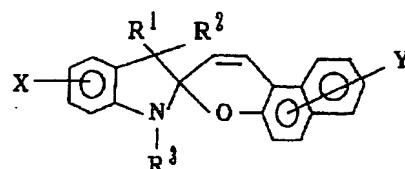
(IV)

【化3】



(V)

【化4】



(VI)

料。

【請求項2】 前記(C)の酸により開裂しうる結合がC-O-C結合および／またはC-N-C結合であることを特徴とする、請求項1に記載のパターン形成用材料。

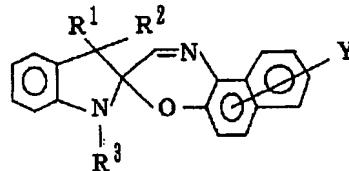
【請求項3】 化合物(B)として、次の一般式(I)ないし(III)で示される、活性線の照射により塩基を生成する化合物を少くとも1つ、

【化1】

基性の増大する化合物を少くとも1つ含むことを特徴とする、請求項1または2に記載のパターン形成用材料。

【化4】

【化7】

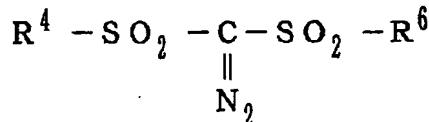


(VII)

(式中、R¹、R² 及びR³ は、それぞれ水素原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよい。X 及びYはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ニトロ基又は水素原子であり、それらは同一であってもよい。)

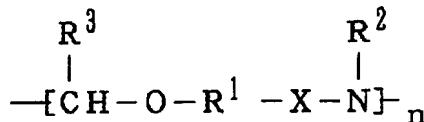
【請求項4】活性線の照射により酸を発生する化合物(A)として、次の(1)～(4)の化合物を少くとも1つ含むことを特徴する、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成用材料。

(1) H SbF₆、H AsF₆、H PF₆、又はRSO₂、H (ただしRはアルキル基、芳香族又はフルオロアルキル基)のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩及びイオド



(式中、R₄、R₆ はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、又はヘテロアリール基を表わす。)

【請求項6】酸により開裂しうるC—O—C結合およびまたはC—N—C結合を少くとも1つ有する化合物が一



(式中、R¹ は炭素数1～4のアルキレン基、R² は炭素数1～4のアルキル基、R³ は炭素数1～10のアルキル又はアリール基、Xは—CO—、—OCO—又は—NHCO—より選ばれる基であり、Mは1以上の整数である。)

【請求項7】水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物として、フェノール性水酸基を有する化合物であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のパターン形成用材料。

【請求項8】水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物としてビニルフェノール、アルキル置換ビニルフェノールのホモポリマーあるいはそれらのコポリマー、あるいはこれらの混合物もしくはそれらと他のフェノール性水酸基を有する化合物との混合物であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のパターン形成用材料。

ニウム塩

(2) トリクロロメチルトリアジン、トリクロロメチル

10 オキサジアゾール及びそれらの誘導体

(3) スルホン酸フェノリックエステル又はニトロベンジルエステル

(4) ピススルホニルジアゾメタン

【請求項5】活性線の照射により酸を発生する化合物

(A)として、次の一般式で示されるピススルホニルジアゾメタンを含むことを特徴とする、請求項4に記載のパターン形成用材料。

【化8】

(VIII)

般式 (IX) で示される化合物であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成用材料。

【化9】

(IX)

【請求項9】照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物(B)の全含有率が、照射により酸を生成する化合物(A)に対して200mo1%～0.1mo1%であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン成形用材料。

【請求項10】照射により塩基を生成もしくは塩基性の40 増大する化合物(B)の全含有率が、照射により酸を生成する化合物(A)に対して50mo1%～0.2mo1%であることを特徴とする、請求項9に記載のパターン成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置等の製造において所望のパターンを基板上に形成するのに使用されるパターン形成用材料に関する。より詳しくは、本発明は、特に露光裕度が大きく、露光エネルギー変化に対してパターン寸法変化の少ないパターンを与えるパターン

50

形成用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より活性線の照射により酸を発生させ、これを触媒として、ポリマーを(熱)分解あるいは(熱)架橋させポリマーの溶解度を変化させてパターンを形成する化学增幅型レジストが多数知られている。例えばE. Reichmanis, S. A. MacDomald, T. Iwayanagi, ACS Symp. Ser., 412, 25-112(1989)に記載されている。これらの化学增幅型レジストは感度、解像度の比較的優れたものとして知られている。また、加熱により酸を生成する物質と活性線の照射により塩基を生成する物質を組みあわせ、照射後加熱することにより未露光部では加熱によって生成した酸を触媒としてポリマーを熱架橋させ、露光部では、照射によって生成した塩基で上記酸を中和して、酸による熱架橋をそししてパターンを形成する方法も知られている。例えば S. Matuszak et al., J. Mater. Chem., 1, 1045(1991)では、特に高感度レジストとして記載されている。

【0003】一方、上記化学增幅型レジストとは別に、感光性組成物にスピロビラン等のフォトクロミック性色素を添加したものも知られている。

【0004】例えば増感作用のあるフォトクロミック性色素もしくは減感作用のあるフォトクロミック性色素をレジストに加えて感度を調整する方法(特公昭61-32662)。ポジ型レジストにスピロビランを加えポジ型及びネガ型いずれのパターンでも形成できるようにしたレジスト材料(特開昭56-35130)、電子ビーム用ネガ型レジストと紫外線用ポジ型レジストとフォトクロミック材料を配合し、基板に対する密着性及び解像力を改良したホトレジスト(特公平3-3210)等がある。

【0005】しかしながら、照射により酸を生成する物質と照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する物質を含む化学增幅型レジスト及び上記化学增幅型レジストの露光感度を向上させる有効な方法は未だ知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来技術においては、半導体装置等の製造に適用する際のプロセス制御性については配慮されておらず、特に化学增幅型レジストにおいては、露光量の変動によりパターン寸法が大幅に変化する問題があった。

【0007】例えば、ラインとスペースのパターンを用いて、露光すると露光量のわずかな増加により、ポジ型レジストでは、ラインが細くなり、ネガ型ではラインが太くなるため、パターン寸法の制御は困難であった。

【0008】本発明の目的は、露光感度が広く、露光量変化に対してパターン寸法変化の少ないパターン形成材料を提供することにある。

【0009】

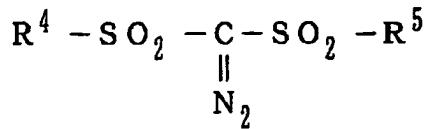
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の状況に鑑みて銳意研究を行なった結果、照射により酸を発生させ、これを触媒としてポリマーを分解あるいは架橋させ、ポリマーの溶解度を変化させてパターンを形成する化学增幅型レジストに対し、照射により塩基を生成あるいは塩基性の増大する化合物を加えることにより、露光感度が大幅に改善されることを見出した。

【0010】すなわち、本発明によるパターン形成用材料は、(A)活性線の照射により酸を生成する化合物、(B)活性線照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物、(C)酸により開裂しうる結合を少なくとも1つ有する化合物、および/または(D)水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物、を含むことを特徴とするものである。

【0011】上記の活性線照射により酸を生成する化合物としては、例えばHSbF₆、HAsF₆、またはHPF₆(J.V. Crivello, Polym. Eng. Sci., 23, 953(1983))、RSO₃H(ただしRはアルキル基、芳香族基又はフルオロアルキル基である。)のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩またはイオドニウム塩;ハロゲン化合物(特開平1-106039、EP-A 0232972、U.S.-A 3, 615, 455、U.S.-A 3, 686, 084、U.S.-A 3, 912, 616参照)、特にトリクロロメチルトリアジン誘導体(DE-A 1298414, DE-A 2, 243, 621, DE-A 2, 306, 248, DE-A 2, 306, 249、U.S.-A 4, 619, 998、及び4, 696, 888参照)、または、トリクロロメチルオキサジアゾール誘導体(U.S.-A 4, 212, 970、U.S.-A 4, 279, 982、U.S.-A 4, 371, 106、U.S.-A 4, 371, 606参照);スルホン酸フェノリックエステル(・T.Ueno et al., Polymers for Microelectronics., 413-424(1990))またはニトロベンジルエステル(・F.M. Houlian et al., Macromol., 21, 2001(1988));ビススルホニルジアゾメタン(特開平3-103854)等があげられる。ビススルホニジアゾメタンは、たとえば以下のような一般的で示される。

【0012】

40 【化10】

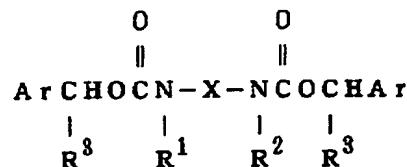


(式中、R₄、R₅はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基又はヘテロアリール基を表わす。)上記の活性線照射により塩基を生成するものとしては、例えば、次の一般式で示されるカルバメート基(特に2-ニトロベンジルカルバメート基)やスルホニアミド基を

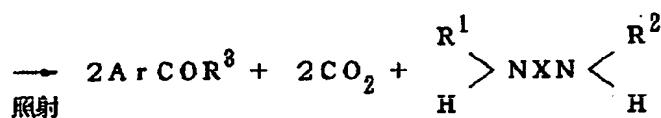
有するものがあげられる。これらは活性線照射により、例えば次の反応によって塩基であるアミンを生成する。



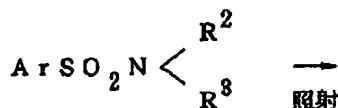
[0 0 1 4]



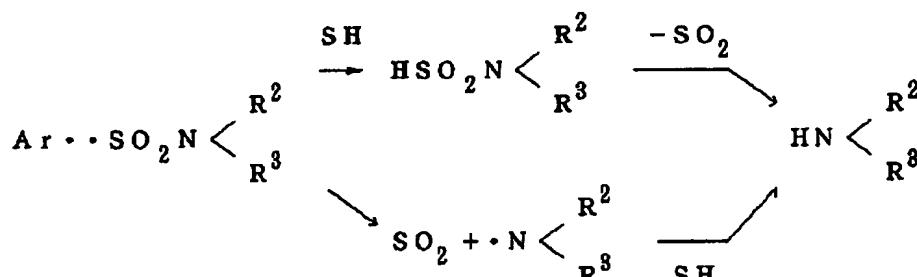
【化 1 2】



[0015]



【化 1 3】

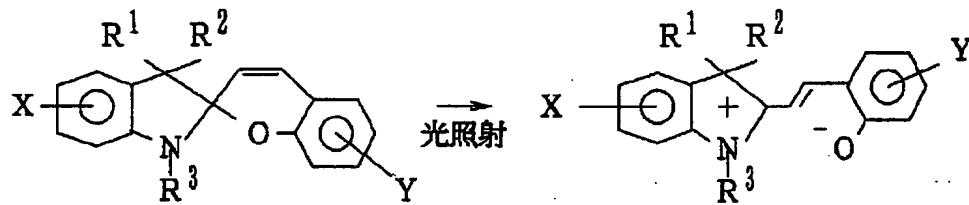


(式中、A₁ はニトロ置換芳香族基、または芳香族基、R₁、R₂ およびR₃ は水素原子、アルキル基または芳香族基、X はアルキレン基を表わす。) より具体的には、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、3, 5-ジメトキシベンジルシクロヘキシルカルバメート、3-ニトロフェニルシクロヘキシルカルバメート、ベンジルシクロヘキシルカルバメート、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ビペリジン、ビス [[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ビペラジン、ビス [[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキセン-1, 6-ジアミン、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス [[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキセン-1, 6-ジアミン、N

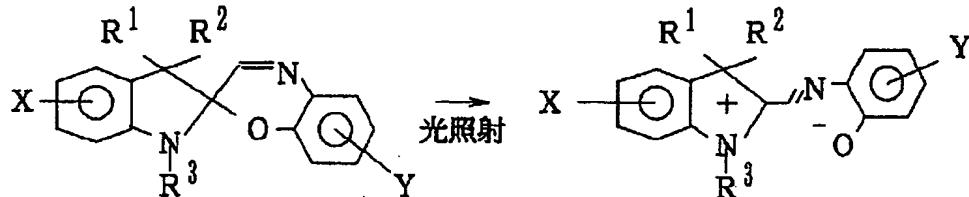
- [[(2-ニトロフェニル) - 1-メチルメトキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、N- [[(2-ニトロフェニル) - 1-メチルメトキシ] カルボニル] オクタデシルアミン、ビス [[(α-メチル-2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサン-1, 6-ジ-40 アミン、N- [[(2, 6-ジニトロフェニル) - 1-メチルメトキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、N- [[(2-ニトロフェニル) - 1- (2'-ニトロフェニル) メトキシ] カルボニルシクロヘキシルアミン、N- [[(2, 6-ジニトロフェニル) - 1- (2', 6'-ジニトロフェニル) メトキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、N-シクロヘキシリ-4-メチルフェニルスルホンアミド、N-シクロヘキシリ-2-ナフチルスルホンアミド等が好ましい。

【0016】また、活性線照射により塩基性の増大する化合物としては、例えば、次の一般式で示されるスピロ

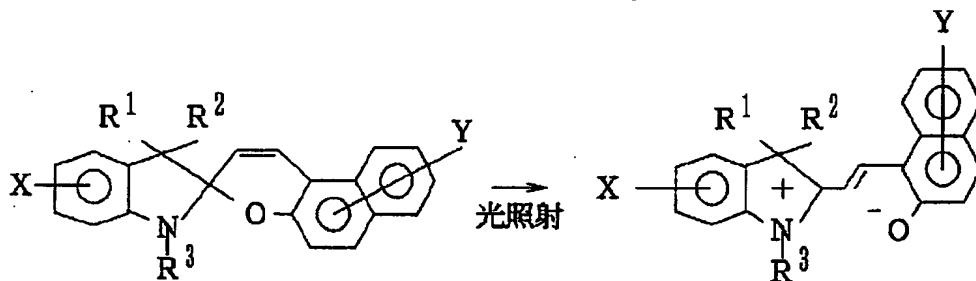
ビラン類、スピロオキサジン類があげられ、これらは照射により次の異性化を行なう。



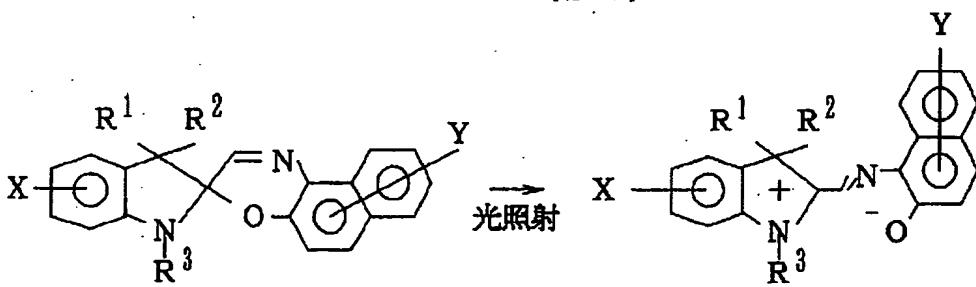
【0018】



【0019】



【0020】



(式中、R₁、R₂ および R₃ は、それぞれ、水素原子またはアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよい。X および Y は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基または水素原子であり、それらは同一であってもよい。) これらの化合物は、分子中にアミノ基を有するため塩基性であるが、照射により異性化してフェノラートイオンを生じるため塩基性が増大する。

【0021】上記スピロビラン類、スピロオキサジン類として、具体的には、次の化合物を例示することができる。1, 3, 3-トリメチルインドノベンゾスピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドノ-8'-メトキシベンゾスピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドノリ- β -ナフトスピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドノナフツスピロオキサジン、1,

3, 3-トリメチルインドノリ-6'-ニトロベンゾスピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドノリ-6'-プロモベンゾスピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドノリ-6'-ヒドロキシベンゾスピロスピラン等である。

【0022】上記活性線照射により塩基を生成する物質もしくは塩基性の増大する物質を活性線照射により酸を発生させこれを触媒としてポリマーを分解あるいは架橋させる化学増幅型レジストに添加し、本発明のパターン形成用材料として使用できる。

【0023】照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物 (B) の全含有率は、増大するにしたがい感度、解像度が低下することがあるため、照射により酸を生成する化合物 (A) に対して 200 mol % ~ 0.1 mol % であることが好ましく、さらに好ましくは、50

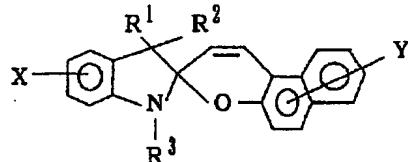
mol %～0.2 mol %である。

【0024】照射に用いる光源としては、例えば、190 nm～450 nm好ましくは、200 nm～400 nm、特に好ましくは、200～300 nm領域のUV照射を使用するが、電子線及びX線照射も好適である。

【0025】(C)の酸により開裂しうる結合、好ましくはC—O—C結合および/またはC—N—C結合を少くとも1つ有する物質として、特に次のものが好適であることがわかっている。

- a) 少くとも1つのオルトカルボン酸エステルおよび/又はカルボン酸アミドアセタール基を含む化合物。
- b) 主鎖中に反復アセタールおよび/又はケタール基を含むオリゴマー又はポリマー。
- c) 少くとも1つのエノールエーテル又はN—アシルアミノカーボネート基を含む化合物。
- d) β —ケトエステル又は β —ケトアミドの環状アセタールまたはケタール。
- e) 3級アルコール系のエーテル。
- f) 3級アリル位またはベンジルアルコールのカルボン酸エステル及び炭酸エステル。

【0026】より具体的には、



(VI)

(D)に該当する化合物としては、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等のフェノール樹脂及びそれらの誘導体があげられる。また上記フェノール樹脂のOH基をテトラヒドロフラニル基、テトラヒドロビラニル基、 τ —アブトキシカルボキシル基、アセトキシ基等で保護し、酸により開裂しうるC—O—C結合を導入したものを用いてもかまわない。

【0028】好適なものとしてより具体的には、ポリヒドロキシスチレン及びそのアルキル誘導体、例えば3—メチル—4—ヒドロキシスチレンのホモポリマー又はコポリマーまたは、アクリル酸とフェノール基を含む芳香族化合物とのエステル又はアミドである。スチレン、メタクリル酸メタクリレート、アクリル酸メタクリレート等をコポリマー中のコモノマーとして使用することも可能である。

【0029】ケイ素を含むビニルモノマー例えばビニルトリメチルシランを用いて上記種類のコポリマーを調製すると特にプラズマエッティングに対する耐性を高めた材料が得られる。これらの材料の透明度は問題となる領域において一般に高いので、パターン形状を改善することができる。

【0030】マレインイミドのホモポリマー又はコポリマーを使用しても同様の効果が得られる。

a) の例としてDE-A 2,610,842及び2,928,636

b) としてDE-C 2,306,248及び2,718,254

c) としてEP-A 0.006, 626及び0.006627

d) としてEP-A 0.202, 196

e) としてUS-A 4,603,101

f) としてUS-A 4,491,628及びJ.M.Frec

10 het et al, J.Imaging Sci., 30, 59-64(1986)に開示されているものがあげられ、この他にもDE-A 3,730,783、G.Powlowski et al., J.Photosym Sci., Technol., 5, 55-60 (1992)、特公平1-106041、特公昭60-20738、等に記載のアセタール樹脂やM.J.O'Brien et al., SPIE Symp. Proc., 920, 42(1980)に記載の τ —アブトキシカルボキシレート等があげられる。また、(C)の化合物として、好ましくは以下の一般式で示される化合物が用いられる。

【0027】

20 【化18】

【0031】スチレン、置換スチレン、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルシリル化合物、(メタ)ア

30 クリル酸エステルもコモノマーとして使用できる。

【0032】スチレンのコポリマーを水性アルカリ溶液における溶解性を増加させるコモノマーと共に使用してもよく、例えば無水マレイン酸、マレイン酸半エステル等が含まれる。

【0033】また、上記材料を混合したものを用いてもかまわない。さらに所望により染料、顔料、潤滑剤及びレベリング剤の他にポリグリコール、セルロースエステル等を本発明によるパターン形成用材料に加えて成膜性、塗布性、密着性、等の特性の改善も可能である。好

40 ましくは、本発明のパターン形成用材料は、例えばエチレングリコール、グリコールエーテル、グリコールモノメチルエーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、又はプロピレングリコールモノアルキルエーテル、脂肪族エステル(例えば、酢酸エチル、酢酸n—ブチル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸アミル)、ケトン(例えばメチルエチルケトン、シクロベンタノン、シクロヘキサン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸アミド、N—メチルビロ

50

リドン、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物に溶解する。グリコールエーテル、脂肪族エステル及びケトンが特に好ましい。

【0034】最終的には溶剤の選択は、使用する塗布方法、望ましい膜の厚さ、及び乾燥条件に応じて決まる。このパターン形成用材料の成分で調製した溶液は原則的に5~60重量%、好ましくは50重量%までの固形分を含有する。

【0035】また、パターン形成用材料の必須成分の混合比は、パターン形成時の照射する光の感度、パターン形状等から決められる。

【0036】上記混合比は組み合わせる材料の種類によつても混合比は異なるが、例えば(A)の照射により酸を生成する化合物の含有量は、固形分の総重量に対して一般に0.5~25重量%、好ましくは、1~10重量%である。(C)の酸により開裂しうる結合を少くとも1つ有する化合物の含有量は、固形分の総重量に対して1~60重量%、好ましくは、5~35重量%である。

【0037】(D)の水に不溶であるがアルカリ水溶液には可溶である化合物の含有量は、固形分の総重量に対して、1~90重量%、特に5~90重量%、好ましくは50~90重量%である。また(C)と(D)は、同一の化合物であつてもよく、その場合は固形分の総重量に対して、75~99.5重量%、好ましくは80~99重量%である。

【0038】上記化学増幅型レジストの具体例としては、E.Reichmanis et al., ACS Symp.Ser., 412, 25-12(1989)、E.Reichmanis et al., Chem.Mater., 3, 394-407 (1991)、L.Schlegel et al., Microelec.Eng., 13, 33(1991)等があげられる。

【0039】本発明の材料を塗布する好適な基材としては、キャバシター、半導体、多層プリント基板回路又は集積回路を構成もしくは製造するあらゆる材料を使用できる。特に、熱的に酸化したケイ素材料および/又は所望によりドーピングしてあってもよい;アルミニウム被覆したケイ素材料、その他例えば窒化ケイ素、ガリウムヒ素、及びリン化インジウムなど半導体技術で一般的な基材を例示できる。

【0040】さらに、液晶表示装置製造で公知の基材、例えばガラス及び酸化インジウムスズ、さらに金属板、及び金属ホイル(例えばアルミニウム、銅又は亜鉛)、あるいは金属蒸着面、所望によりアルミニウム被覆したSiO₂材、紙などが好適である。

【0041】これらの基材は、加熱処理、表面研磨、エッチング、又は試薬で処理して、特性の改良例えば親水性の強化などをしてよい。

【0042】具体例として、レジストと基板間の密着性を改良するために、密着性促進剤を含めてよく、ケイ素、二酸化ケイ素の場合、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップ

リング剤を適用できる。

【0043】層の厚さは、応用分野により異なるが例えば0.1~100μm、特に1~10μmの範囲にある。

【0044】本発明を基材に適用する方法としては、例えば溶液のかたちにして、スプレー流し塗り、ロール塗布、スピンドル、ディップ塗布により基板に塗布することができる。次いで、溶剤を蒸発により除去し、パターン形成用材料を基材上に残す。溶剤の除去は、所望により加熱もしくは/及び減圧により促進することができる。加熱温度は、上記パターン形成用材料及び基材の劣化がおこらないことが重要であり、例えば150℃まで加熱することができる。次いで、その層にパターンを映すように照射する。次いで、その層を現像液で処理し、材料の照射された部分を溶解し、パターンを出現させる。材料によっては、照射された部分が不溶化され、未照射部分を溶解してパターンを出現させることも可能である。また照射後、加熱した後現像してもよい。この加熱により例え感度をさらに向上させることができる。

20 加熱温度としては、パターンの形状、基材の劣化等がおこらないことが望ましく、例えば200℃以下で行うことができる。

【0045】現像液としては、例えばアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属、特にアンモニウムイオンのケイ酸塩、メタケイ酸塩、水酸化物、リン酸水素塩、アンモニア等を使用する。

【0046】金属イオンを含まない現像剤として例えばU.S.-A. 4,729,941、E.P.-A. 0,062,733等に記載の公知のものを使用することができる。

30 【0047】また、本発明のパターン形成用材料からなる層の上層または/及び下層に例え反射防止、コントラスト向上等の目的の膜を適用することも可能であり、例えば、C.F.Cyons et al., SPIE Proc., 1674, 523(1992)、T.Tanaka et al., J.Electrochem.Soc., 137, 3990(1990)、T.Iwayanagi et al., J.Electrochem.Soc., 134, 963(1987)、S.Uchino et al., ACS Symposium Series, 346, 188(1987)等があげられる。

【0048】40 【作用】本発明のパターン形成用材料が優れた露光裕度を示すのは、これまで得られた知見より、次の機構によるものと推定される。

【0049】すなわち従来の化学増幅型レジストのように照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物を含まない場合、照射量の増大によりパターン形成反応の触媒であるプロトン濃度が急激に増大するので、パターン寸法が大きく変化する。しかし、本発明では、照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物を含むため、照射量の増大に伴ってプロトン濃度が増大する一方、これらを中和する塩基の濃度も増大する。した

がって照射量の変動によるプロトン濃度変化が緩和され、一種の緩衝効果が得られるため、露光裕度が向上するのである。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明は、これら実施例の記載により限定されるものではない。

実施例1

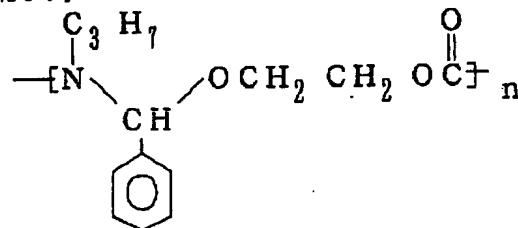
下記組成のパターン形成用材料を調製した。

【0051】ポリ [(3-メチル-4-ヒドロキシステレン) , -CO- (4-ヒドロキシステレン) ,] (平均分子量MW: 16,000) 70重量部、

構造式

【0052】

【化19】



で示されるポリアセタール (平均分子量MW: 2,800) 30重量部これに照射により酸を発生する化合物である、 α , α -ビス (4-クロロフェニル) ジアゾメタン2重量部を加え、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート400重量部に溶解した。

【0053】上記溶液に1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン (SPと略記) を α , α '-ビス (4-クロロフェニル) ジアゾメタンに対して1.6mol%添加した。これを細孔径0.2μmのフィルターを用いてろ過し、密着性促進剤 (ヘキサメチルジシラザン) で処理したウェハーに35

00 rpmでスピンドルコートした。ホットプレート上120°Cで1分間加熱後の膜厚は1.0μmであった。

【0054】複写材料を原画の下でKRFエキシマーレーザーを用いて波長248nmの紫外光照射を行った。照射後ホットプレート上60°Cで1分間加熱後、0.27Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。

【0055】走査電子顕微鏡を使ったレジストのパターンプロファイルの検査の結果を第1表に示す。

実施例2

1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピランを1.6mol%から6.4mol%に変更し、実施例1と同様の方法で行った。

実施例3

ポリ (3-メチル-4-ヒドロキシステレン-CO-4-ヒドロキシステレン) のかわりにポリ (3-メチルヒドロキシステレン) を用いて実施例1と同様の方法で行った。

実施例4

20 実施例1において1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン0.8mol%に変更し、同様の方法で行った。

比較例1

実施例1において1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピランを加えずにパターン形成用材料の溶液を調製し、同様の方法で行った。

比較例2

30 実施例3において1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピランを加えずにパターン形成用材料の溶液を調製し、同様の方法で行った。

【0056】実施例1～4および比較例1, 2の結果を第1表に示す。

【0057】

第1表

実施例及び 比較例番号	SPの酸発生剤に対する 添加量 (mol%)	露光量±10%の変化に 対するパターン形状変化量
実施例1	1.6	0.45±0.01μm
実施例2	6.4	0.60±0 μm
実施例3	1.6	0.45±0.02μm
実施例4	0.8	0.45±0.02μm
比較例1	0	0.45±0.05μm
比較例2	0	0.45±0.05μm

以上の実施例1～5及び比較例1, 2から次のことがわかる。比較例1, 2においては露光量が±10%変化した場合、パターンの寸法が110%以上変化したのに対し、実施例1～10では、パターン寸法変化がいずれも0.01～0.02μmと15%以内であり、本発明のパターン形成用材料は、いずれも良好な露光裕度を示すことがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明のパターン形成用材料の露光裕度を向上させる方法においては活性線照射により酸を生成する化合物と照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物を含んでいることにより、照射量変化に対して緩衝効果が得られるため優れた露光裕度を有するパターン形成用材料が得られる。

50 【0059】さらに本発明は、ポジ形、ネガ形いずれの

パターン形成用材料についても有効であり、光源として紫外光他に可視光、X線、電子線を用いるものに対しても有効であることはいうまでもない。また本発明のパターン形成用材料の上層あるいは下層もしくは上層と下層

に例えば反射防止、コントラストの向上等の目的の膜を適用することも可能であり、広く実用化が可能で工業上の利用価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
H 0 1 L	21/027			
(72) 発明者 クラウス ユルゲン シベラ		(72) 発明者 末 廣 なつみ		
東京都小金井市緑町5- 12-11 アティカ		埼玉県川越市中原町2- 10-10 山崎ビル		
小金井 201		306号		
(72) 発明者 遠 藤 元		(72) 発明者 岡 崎 博		
埼玉県川越市小仙波町5-7- 30		埼玉県川越市連雀町 22-1- 909		